

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 290/04, C09D 151/00, C08G 81/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/28200 (43) Date de publication internationale: 7 août 1997 (07.08.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00185</p> <p>(22) Date de dépôt international: 30 janvier 1997 (30.01.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/01368 30 janvier 1996 (30.01.96) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): LES PEINTURES JEFCO [FR/FR]; 607, rue Saint-Pierre, F-13012 Marseille (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): LEGRAND, Pierre [FR/FR]; 2, avenue Grand-Domaine, F-13540 Puyricard (FR). RIESS, Gérard [FR/FR]; 31, rue du Meunier, F-68100 Mulhouse (FR). LERCH, Jean-Philippe [FR/FR]; 17, rue de la Mairie, F-68520 Burnhaupt-le-Bas (FR). LEFEVRE, Daniel [FR/FR]; La Bergerie, Chemin d'Entrecasteaux, F-13400 Aubagne (FR).</p> <p>(74) Mandataire: SOMNIER, Jean-Louis; Cabinet Beau de Loménie, 232, avenue du Prado, F-13295 Marseille Cédex 9 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée</p> <p><i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p> <p>(54) Title: GRAFT COPOLYMERS, METHOD FOR PREPARING SAME, COMPOSITIONS CONTAINING SAID COPOLYMERS, AND USE THEREOF FOR PREPARING PIGMENT DISPERSIONS IN AQUEOUS AND/OR ORGANIC MEDIA</p> <p>(54) Titre: COPOLYMERES GREFFES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, LES COMPOSITIONS LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION POUR LA PREPARATION DE DISPERSIONS PIGMENTAIRES EN MILIEU AQUEUX ET/OU ORGANIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Graft copolymers with at least three chemically different blocks including one or more solid particle anchoring blocks, one or more hydrophobic blocks and one or more hydrophilic blocks, are disclosed. A method for preparing said copolymers, compositions containing same, the use thereof as a dispersant, as a stabilising agent for solid particles and/or as an emulsifier in an aqueous and/or organic medium, as well as the use of said copolymers for preparing pigment dispersions in aqueous and/or organic media.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne des copolymères greffés comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) d'ancre sur des particules solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile. L'invention concerne également leur procédé de préparation, les compositions les contenant, leur utilisation en tant qu'agent dispersant, stabilisant de particules solides et/ou émulsifiant dans un milieu aqueux et/ou organique, ainsi que leur utilisation pour la préparation de dispersions pigmentaires en milieu aqueux et/ou organique.</p>	

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettanie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Copolymères greffés, leur procédé de préparation, les compositions les contenant et leur utilisation pour la préparation de dispersions pigmentaires en milieu aqueux et/ou organique

5 L'invention concerne des copolymères greffés comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) d'ancre sur des particules solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile.

10 L'invention concerne également leur procédé de préparation, les compositions les contenant, leur utilisation en tant qu'agent dispersant, stabilisant de particules solides et/ou émulsifiant dans un milieu aqueux et/ou organique, ainsi que leur utilisation pour la préparation de dispersions pigmentaires en milieu aqueux et/ou organique.

15 Au terme de leur procédé de fabrication, les particules solides utilisées dans l'industrie des encres et des peintures, pigments et charges essentiellement, se présentent sous la forme d'agrégats ou d'agglomérats. Leur incorporation dans un liquide, afin d'obtenir une suspension stable, nécessite donc au préalable une étape de dispersion, étape au cours de laquelle ces assemblages sont dissociés en particules élémentaires sous l'effet d'importantes contraintes mécaniques.

20 L'action de ces forces mécaniques ne saurait cependant être efficace en l'absence d'un agent dispersant.

25 Ces copolymères, mis en oeuvre en solution par adsorption à la surface du solide, ou par enrobage de la particule avant son incorporation dans le liquide, interviennent à chaque étape de la dispersion.

30 Dans un premier temps, ils assurent un bon mouillage de la particule par la phase continue, en remplaçant le film d'air entourant la surface du solide par des molécules de liquide. Ensuite, ils améliorent sensiblement le rendement du dissolveur/broyeur lors de la phase de désagglomération des associats. Enfin, ces agents de dispersion, adsorbés à la surface du solide, constituent une couche de polymère solvatée, à l'origine de forces de répulsion stériques, ainsi que, dans le cas de polyélectrolytes en milieu aqueux, de forces de répulsion électrostatiques, qui s'opposent aux forces attractives de Van der Waals, assurant ainsi la stabilité de la dispersion.

35 Pour être efficace, un copolymère utilisable en tant que dispersant doit donc comporter une séquence d'ancre, présentant une bonne affinité pour la

surface des particules, ainsi qu'une ou plusieurs séquence(s) compatible(s) avec la phase continue dans laquelle ces solides sont incorporés.

En l'absence d'un de ces constituants, ou en cas de désorption du dispersant, on assiste à la flocculation du système, phénomène qui se manifeste par 5 la réagglomération des particules, et une augmentation de viscosité de la dispersion. Dans le cas particulier d'une peinture, une mauvaise dispersion des pigments au sein du liant se traduit par des écarts colorimétriques et une perte de brillant importants sur le film final.

Pour s'affranchir de ces problèmes, des agents de dispersion ont été 10 proposés, qui permettent de formuler des peintures spécifiquement en milieu aqueux (EP 018 099) ou en milieu organique (U.S 4, 032, 698; GB 1 393 401 et 1 393 402). Ces produits n'offrent cependant qu'une solution partielle, dans la mesure où le mélange de différents pigments, minéraux et organiques, ou des interactions entre le dispersant et la phase continue, comme cela peut être le cas 15 dans des laques, entraînent une perte de stabilité de la suspension.

La synthèse de nouveaux additifs, contenant plusieurs séquences, reposant sur l'utilisation de polyisocyanates, telle que décrite dans les brevets U.S 4,647,647 ou EP 0 520 586 permet de pallier ces difficultés. Néanmoins, la mise 20 en oeuvre de polyisocyanates, molécules présentant une forte toxicité et une fonctionnalité mal définie, conduit à l'obtention d'un produit constitué d'un mélange de structures diverses, dont les propriétés d'adsorption et de dispersion ne sont pas optimales. En outre, ce procédé interdit la présence dans le copolymère 25 de fonctions polaires contenant un atome d'hydrogène réactif, fonctions chimiques appréciées lors d'une utilisation en milieu aqueux, ou pour favoriser la compatibilité avec les résines.

Par ailleurs, des copolymères monogreffés, obtenus par la technique "macromonomère" et/ou greffage de téloïmères de type polyéther sur une chaîne préformée constituée d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) et comportant des motifs azotés font l'objet du brevet EP 0 311 157.

30 Les copolymères de la présente invention contiennent une séquence permettant leur ancrage sur les particules solides, notamment pigments et charges, ainsi qu'au moins 2 séquences à caractère respectivement hydrophile et hydrophobe, autorisant leur emploi dans les compositions en milieu aqueux et/ou organique. La présence d'une séquence insoluble en milieu sélectif augmente de 35 manière surprenante la quantité de dispersant adsorbée à la surface des particules, évitant ainsi le phénomène de flocculation lors du mélange de différents pigments.

D'autre part, la pluralité de fonctions chimiques au sein d'un même copolymère, ainsi que la possibilité de formuler des concentrés pigmentaires sans résine d'allongement, améliorent la compatibilité avec les résines, autorisant ainsi la formulation de peintures à partir d'une large gamme de liants.

5 De plus, le procédé de synthèse permet d'obtenir des produits de structure homogène, dont les performances ne sont pas limitées par la présence de contaminants.

L'invention a donc pour objet un copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs 10 séquence(s) d'ancre sur les particules solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constitué de :

1/ 1 à 80 % massique, de préférence 5 à 40 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) d'ancre sur les particules solides, constituée(s) par une 15 chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des groupements -COO-, et dont la 20 masse moléculaire est comprise entre 150 et 10000, de préférence entre 300 et 3000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancre étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

2/ 10 à 90 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe, constituée(s) par une chaîne 25 hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F-, Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2), formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et 30 dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et

3/ 10 à 90 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR["] (où R["] est un radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000.

On notera que, de manière avantageuse, il existe trois manières 10 différentes de combiner les trois types de séquences : d'ancre, hydrophobe et hydrophile. Les copolymères greffés selon l'invention peuvent donc présenter alternativement les structures suivantes :

- chaîne principale d'ancre + au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et hydrophobe(s)
- 15 - chaîne principale hydrophobe + au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et d'ancre
- chaîne principale hydrophile + au moins 2 greffons respectivement hydrophobe(s) et d'ancre.

Les copolymères greffés comprenant une chaîne principale d'ancre et 20 au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et hydrophobe(s) sont des composés préférés selon l'invention.

Selon un aspect préféré, l'invention concerne un copolymère greffé tel que défini ci-dessus comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, dans lequel la chaîne principale est une séquence d'ancre sur les 25 particules solides constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des 30 groupements -COO-, et dont la masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancre étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %.

De manière avantageuse, l'invention concerne également un copolymère 35 greffé tel que défini ci-dessus, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophobe constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou

ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F-, Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500.

D'autres copolymères greffés préférés sont des produits tels que définis ci-dessus, dans lesquels la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR'' (où R'' est un radical (C₁-C₃) alkyle), -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000.

Les paramètres de solubilité exprimés en J^{1/2}/cm^{3/2}, ont été calculés par la méthode d'incrémentation d'Hoftyzer-Van Krevelen ou mesurés expérimentalement (cas du polydiméthylsiloxane). Les volumes molaires nécessaires lors du calcul des paramètres de solubilité sont calculés à partir des données de Feedor. Ces méthodes de calcul et valeurs expérimentales sont exposées dans l'ouvrage : D.W. VAN KREVELEN, "Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Third edition, Elsevier, 1990, p. 189-225.

L'invention concerne également ledit copolymère sous forme d'un de ses sels, obtenu par quaternisation ou neutralisation des fonctions basiques.

L'invention concerne également les procédés de préparation des copolymères greffés définis ci-dessus.

La synthèse des copolymères greffés selon l'invention est basée sur l'utilisation de la technique "macromonomère" et/ou le greffage de téloïères fonctionnalisés sur une chaîne linéaire ou greffée préformée.

Ainsi ces dispersants peuvent être préparés par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs macromonomère(s) hydrophile(s) et d'un ou plusieurs macromonomère(s) hydrophobe(s) avec un ou plusieurs comonomère(s) azoté(s) et optionnellement avec un ou plusieurs comonomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) et/ou comonomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) réactif(s).

Ces synthèses sont réalisées sous atmosphère inerte en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants approprié, c'est-à-dire dans lesquels les

réactifs, macromonomères, comonomères soient totalement solubles et les produits finaux soient totalement ou au moins partiellement solubles. Ces solvants seront notamment choisis parmi des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène ou le xylène ; des éthers tels que la dioxane ou le tétrahydrofurane; des cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone; des esters tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle. On utilisera de préférence la dioxane ou le tétrahydrofurane lors de la préparation des copolymères greffés.

La synthèse débute par la préparation des macromonomères, par télomérisation puis fixation d'une double liaison en bout de chaîne, étape suivie de la copolymérisation desdits macromonomères avec les comonomères.

On peut également préparer les copolymères greffés selon l'invention en fixant une ou plusieurs molécule(s) fonctionnalisée(s), l'un des deux types de greffons hydrophile ou hydrophobe, voire les deux types de greffons, sur un polymère préformé à l'aide de monomères réactifs, cette chaîne pouvant déjà contenir un ou plusieurs greffon(s) hydrophile(s) ou hydrophobe(s) incorporés par voie radicalaire. Dans ce cas le déroulement de la réaction impose l'utilisation d'au moins deux réacteurs distincts, le premier servant à la préparation de la chaîne principale, le second destiné à la préparation du télomère.

Le greffage de ces chaînes latérales sur le polymère préformé peut alors être réalisé en ajoutant le contenu du ou des réacteurs contenant les télomères au premier. Il peut être avantageux de réaliser cette addition en plusieurs étapes, afin d'ajuster au mieux les propriétés du copolymère final.

L'invention concerne également des compositions contenant un ou plusieurs copolymère(s) greffé(s) tel(s) que défini(s) ci-dessus, au moins un pigment et/ou une charge et/ou un solide fibreux, et optionnellement un solvant organique et/ou de l'eau.

L'invention a également pour objet un pigment ou une charge ou un solide fibreux enrobé à partir de compositions contenant un ou plusieurs copolymère(s) greffé(s) tel(s) que défini(s) ci-dessus.

L'invention concerne enfin l'utilisation desdits copolymère(s) en tant qu'agents dispersants, stabilisants de particules solides ou émulsifiants dans un milieu aqueux et/ou organique, leur utilisation pour la préparation de dispersions pigmentaires en milieu aqueux et/ou organique ainsi que les peintures et les encres les contenant.

Description de la séquence d'ancrage sur les particules solides

Les copolymères greffés selon l'invention possèdent, répartis le long de leur séquence d'ancrage des groupements azotés basiques, disposés de manière statistique et choisis pour leur affinité avec la surface de nombreux pigments et charges, aussi bien organiques que minéraux.

5 Lesdits groupements basiques peuvent être définis par leur pKa, compris entre 2 et 14, de préférence entre 5 et 14, en particulier entre 5 et 12. Les mesures de pKa sont effectuées à 25 °C dans l'eau à une concentration de 0,01 molaire.

10 L'invention concerne donc notamment selon l'un de ses aspects un copolymère greffé tel que défini plus haut dans lequel la ou les séquence(s) d'ancrage comprend ou comprennent des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisi(s) par exemple parmi :

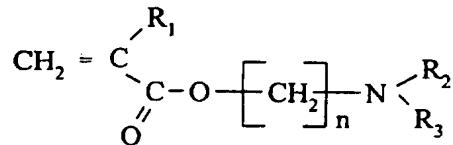
a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine ou 2-méthyl-5-vinylpyridine,

15 - la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,

- les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide et N,N-diméthylacrylamide,

20 - la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl)méthylacrylamide,

25 - les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante :



où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle ; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁-C₆) alkyle, n = 0 à 6,

30 lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) cité(s) ci-dessus,

et

b) - la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 35 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-

diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopurimidine, la 2-mercaptopbenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-pyridine, la N,N-diallylmélamine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercaptop-1,2,4-triazole,

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère, linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

10 Parmi les composés a), on utilisera de préférence les monomères de type vinylpyridine, vinylimidazole, (méth)acrylamide N,N-diméthylacrylamide et méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle.

15 Les composés b) cités ci-dessus sont de préférence greffés directement sur le copolymère à partir de fonctions chimiques réactives incorporées par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) réactif(s) contenant un ou plusieurs groupement(s) comportant au moins un atome d'hydrogène réactif vis-à-vis de fonctions comme par exemple le groupement époxy, choisi(s) parmi -OH, -SH, -COOH, -NH₂, -NHR (où R est un radical alkyle possédant de 1 à 3 atomes de carbone).

20 On peut utiliser par exemple :

- des composés hydroxylés : (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, (méth)acrylate de 2- ou 3-hydroxypropyle, (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle,

- des composés carboxylés : acide (méth)acrylique, acide maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide crotonique, anhydride maléique,

25 - des monomères portant une fonction époxy : méthacrylate de glycidyle.

On utilisera de préférence des monomères portant des fonctions hydroxy et époxy, et plus particulièrement les (méth)acrylates d'hydroxyéthyle, (méth)acrylates d'hydroxypropyle et méthacrylate de glycidyle.

30 La proportion des monomères réactifs contenus dans le copolymère se situe entre 0 et 80 % massique, préférentiellement entre 0 et 40 % massique.

Il est souvent intéressant également de copolymériser un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) neutre(s) avec le ou les monomère(s) azoté(s) a) cité(s) plus haut et/ou le ou les monomère(s) réactif(s) permettant le greffage des composés b) cités ci-dessus.

35 En effet, ces monomères, s'ils n'influencent pas directement les capacités dispersantes et stabilisantes du copolymère, permettent de modifier favorablement

certaines de ses propriétés, comme par exemple sa température de transition vitreuse, sa stabilité ou encore ses propriétés mécaniques.

Ces monomères seront par exemple des esters d'acide acrylique ou méthacrylique, des esters vinyliques, des styréniques ou des alkylstyréniques.

5 La teneur en monomères éthyléniques insaturés neutres dans le copolymère final peut varier de 0 à 76 % massique, et notamment de 0 à 28 % massique.

10 Les monomères éthyléniques insaturés introduisant les composés a), les monomères éthyléniques insaturés réactifs utilisés pour greffer les composés b) et les monomères éthyléniques insaturés neutres décrits ci-dessus ainsi que les macromonomères hydrophiles et hydrophobes sont copolymérisés par voie radicalaire à partir des amorceurs habituellement utilisés, par exemple les peroxydes organiques, les systèmes redox, ou de préférence les composés azoïques.

15 Description de la séquence à caractère hydrophobe

La ou les séquence(s) à caractère hydrophobe sont choisie(s) de telle sorte que leurs propriétés de solubilité soient complémentaires de celles de la ou des séquence(s) à caractère hydrophile mentionnée(s) ci-après, afin de conférer au copolymère bigreffé son caractère de dispersant universel vis-à-vis des solvants et des liants.

20 Les polymères organosolubles formés d'unités monomères dont le paramètre de solubilité inférieur ou égal à $21,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence inférieur à $19 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, constituent ces séquences à caractère hydrophobe et permettent de disperser les particules en milieu apolaire. L'incorporation de ce(s) séquence(s) 25 ou greffon(s) dans le copolymère peut être effectuée en copolymérisant par voie radicalaire un ou plusieurs macromonomère(s) organosoluble(s) avec un ou plusieurs comonomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) mentionné(s) plus haut dans la description de la séquence d'ancrage, à savoir un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) azoté(s), optionnellement un ou plusieurs monomère(s) 30 éthylénique(s) insaturé(s) neutre(s) et au moins un macromonomère à caractère hydrophile décrit ci-dessous (à partir des amorceurs habituellement utilisés, par exemple les peroxydes organiques, les systèmes redox, ou de préférence les composés azoïques), et conduira à la formation d'un copolymère bigreffé.

35 Ces greffons à caractère hydrophobe peuvent également être fixés par greffage sur un copolymère linéaire ou ramifié constitué d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) cité(s) plus haut dans la description de la

séquence d'ancrage, à savoir un ou plusieurs monomère(s) a) et/ou un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) réactif(s) utilisé(s) pour greffer les composés b) sur le copolymère et/ou un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) neutre(s) et/ou un ou plusieurs macromonomère(s) à caractère hydrophile décrits ci-dessous et/ou à caractère hydrophobe, à partir d'un ou plusieurs télomère(s) à caractère hydrophobe.

5 Les télomères à caractère hydrophobe pourront être greffés directement sur le copolymère à l'aide des groupements réactifs selon le procédé décrit plus haut pour la séquence d'ancrage.

10 Selon l'invention, les unités monomère constituant les macromonomères et télomères utilisés pour préparer la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe seront par exemple introduites à partir des composés suivants :

- les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de pentadécyle, (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de béhenyle, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,
- 15 20 - les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,
- le styrène et les alkylstyrènes tels que α -méthylstyrène, vinyltoluène, tertiobutylstyrène,
- 25 - les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,
- les alkylènes tels que éthylène, propylène,
- les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
- 30 - les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle), (méth)acrylate de pentafluoropropyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle, (méth)acrylate de pentadécafluoroctyle, (méth)acrylate d'eicosafluoroundécyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène.

35 Les produits de polycondensation, polyesters ou polyamides, tels que ceux préparés à partir soit de diacides et de diols à longues chaînes alkyles, soit d'hydroxyacides à longues chaînes alkyles (pour les polyesters), ou à partir soit de diacides et de diamines à longues chaînes alkyles, soit d'aminoacides à

longues chaînes alkyles (pour les polyamides) pourront également constituer les télomères et macromonomères utilisés.

De préférence, on préparera les copolymères greffés selon l'invention par copolymérisation radicalaire à partir d'un ou plusieurs macromonomère(s), dont 5 les unités constitutives sont choisies de préférence parmi les esters d'acide (méth)acrylique ou esters vinyliques comportant au moins 8 atomes de carbone, ainsi que les styréniques et alkylstyréniques tels que le styrène et le 10 tertiobutylstyrène, et les monomères fluorés, en particulier le méthacrylate de trifluoroéthyle, et synthétisés par télomérisation à partir d'un agent de transfert de chaîne, puis condensation sur un monomère (méth)acrylique, vinylique ou allylique, de préférence (méth)acrylique.

La masse moléculaire des greffons hydrophobes obtenus par cette technique est comprise entre 250 et 10 000, et sera avantageusement comprise entre 500 et 3 500.

15 D'autre part la teneur massique en greffons hydrophobes dans le copolymère bigreffé final est comprise entre 10 et 90 %, et de préférence entre 25 et 80 %.

Description de la séquence à caractère hydrophile

20 La ou les séquence(s) à caractère hydrophile, répartie(s) de manière statistique le long de la chaîne principale du copolymère, sont à l'origine de la solubilité des copolymères dans l'eau. Ce sont ces séquences qui stabilisent les dispersions de particules en milieu aqueux.

25 Le paramètre de solubilité des unités monomères constituant ces greffons est supérieur ou égal à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

25 L'introduction de ces chaînes latérales dans le copolymère peut être réalisée en utilisant un ou plusieurs macromonomère(s) à caractère hydrophile. Un macromonomère de ce type se compose d'un polymère hydrosoluble terminé à l'une de ses extrémités par un groupement polymérisable de manière radicalaire. Ce groupement peut être par exemple de type (méth)acrylique, vinylique ou allylique, de préférence (méth)acrylique.

35 La copolymérisation d'un ou plusieurs de ces macromonomère(s) avec un ou plusieurs comonomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) mentionné(s) plus haut dans la description de la séquence d'ancre, à savoir un ou plusieurs composé(s) a) un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) neutre(s), et au moins un macromonomère à caractère hydrophobe décrit ci-dessus (à partir des amorceurs habituellement utilisés, par exemple les peroxydes organiques, les

systèmes redox, ou de préférence les composés azoïques) conduira à la formation d'un copolymère bigreffé selon l'invention.

Ces greffons à caractère hydrophile peuvent également être fixés par greffage sur un copolymère linéaire ou ramifié constitué d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) cité(s) plus haut dans la description de la séquence d'ancrage, à savoir un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) azoté(s) a) et/ou un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) réactif(s) utilisé(s) pour greffer les composés b) sur le copolymère et/ou un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) neutre(s) et/ou un ou plusieurs macromonomère(s) à caractère hydrophobe décrits ci-dessus et/ou hydrophile, à partir d'un ou plusieurs télomère(s) à caractère hydrophile.

Ces télomères sont constitués d'un polymère hydrosoluble fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -NH₂, -NHR (où R est un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone), -COOH, -SH.

Les télomères peuvent être greffés directement sur le copolymère à partir de groupements réactifs.

Selon l'invention, les unités monomères constituant les macromonomères et télomères, utilisées pour préparer la ou les séquence(s) à caractère hydrophile seront par exemple choisies parmi :

- l'oxyde d'éthylène,
- les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
- les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la N-isopropylacrylamide,
- l'éthylèneimine,
- l'alcool vinylique,
- la vinylpyrrolidone, la vinylméthyloxazolidone,
- le vinylsulfonate,
- le méthallylsulfonate de sodium,
- le méthacrylate de glycérol.

De préférence, on prépare les copolymères greffés selon l'invention par voie radicalaire (technique "macromonomère"), à partir de macromonomères tels les : (méth)acrylates de poly(éthyleneglycol) les produits HEMA-5 et HEMA-10, commercialisés par Bimax Chemicals Ltd. La masse moléculaire des greffons à

caractère hydrophile est choisie entre 250 et 10 000, et de préférence entre 300 et 3 000.

D'autre part, la teneur massique représentée par ces greffons hydrosolubles dans le copolymère final est de 10 à 90 %, et en particulier de 15 à 5 70 %.

Dans un aspect ultérieur, l'invention concerne également un procédé de préparation des copolymères greffés selon l'invention.

Comme mentionné plus haut, lesdits copolymères peuvent être préparés par copolymérisation radicalaire à partir de macromonomères et/ou par greffage de 10 polymères fonctionnalisés sur une chaîne préformée, et présentent de ce fait une structure bien contrôlée.

Ce mode de synthèse offre en outre la possibilité d'ajuster la masse moléculaire de la séquence d'ancrage, afin d'augmenter le taux d'adsorption des copolymères sur les particules, aussi bien minérales qu'organiques, ainsi que celle 15 des chaînes latérales, en améliorant leur compatibilité avec la phase continue.

Ainsi, en utilisant les copolymères greffés selon l'invention pour la préparation de concentrés pigmentaires, on atteint un état de dispersion supérieur à celui obtenu à partir des dispersants de l'art antérieur. De plus la masse moléculaire élevée des produits selon l'invention permet de préparer des 20 concentrés pigmentaires sans résine d'allongement.

La copolymérisation radicalaire est effectuée de préférence à une température comprise entre 50 °C et 140 °C, et la réaction de greffage à une température de préférence comprise entre 20 °C et 150 °C.

Avantageusement, l'ordre d'addition des monomères lors de la 25 copolymérisation radicalaire est le suivant :

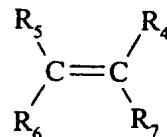
- les macromonomères, de masse moléculaire élevée et de ce fait moins réactifs, sont incorporés dès le départ dans le réacteur, avec le solvant;
- le ou les comonomères constituant la chaîne principale, plus réactifs, sont introduits en continu au cours du temps, de manière à ce que leur concentration soit toujours faible par rapport à celle des macromonomères.

Préparation d'un copolymère greffé dans lequel la chaîne principale est une séquence d'ancrage sur les particules solides

L'invention concerne donc selon une première variante un procédé de 35 préparation d'un copolymère greffé tel que défini ci-dessus comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une séquence

d'ancre sur les particules solides , une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, dans lequel la chaîne principale est une séquence d'ancre sur les particules solides, caractérisé en ce que l'on effectue :

- 5 1) la copolymérisation radicalaire de :
- i) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs monomère(s) comportant au moins un groupement azoté basique de type hétérocyclique, -NH₂, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -COO-, -CO-, -O-, -OH, -SO₃H), et
- 10 ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 80 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :

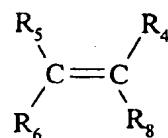


15

où R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle,

R₇ est une séquence à caractère hydrophobe, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F, -Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀ , et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et

20 iii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



25

où R₄, R₅, R₆ sont tels que définis ci-dessus, et

R₈ est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ou ramifiée, comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR["] (où R["] est un radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, et

- 5 iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage, et,
- 10 v) 0 à 76 % massique, de préférence 0 à 28 %, d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) pouvant contenir jusqu'à 25 atomes de carbone, hormis les monomères déjà cités en i), étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii)
- 15 15 et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de 0, et

2) greffage sur cette chaîne préformée de :

- vi) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d' une ou plusieurs molécule(s) dérivant d'un composé comportant au moins un groupement azoté basique 20 hétérocyclique, -NH₂, -NHR ou -NR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, et contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage, et
- vii) 0 à 90% massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule :

25 G-R₇

où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -NHR["] (où R["] est un radical (C₁-C₃) alkyle), et R₇ est tel que défini ci-dessus, et

- viii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 %, d'un ou plusieurs télomère(s) 30 représenté(s) par la formule

G-R₈

où G et R₈ sont tels que définis ci-dessus,

étant entendu que :

- les teneurs massiques des composés définis en i) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % ,

5 - les teneurs massiques des composés définis en ii) et en vii) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % ,

- les teneurs massiques des composés définis en iii) et en viii) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % .

10 On prépare selon cette première variante du procédé un copolymère greffé tel que défini ci-dessus, constitué d'une chaîne principale d'ancre sur les particules solides et d'au moins 2 greffons, respectivement hydrophobe(s) et hydrophile(s), lesdits copolymères étant des produits préférés selon l'invention.

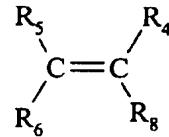
15 Préparation d'un copolymère greffé dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophobe

L'invention concerne également selon une seconde variante un procédé de préparation d'un copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) 20 d'ancre, une séquence à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophobe, telle que définie plus haut

caractérisée en ce qu'on effectue la copolymérisation radicalaire de :

i) 10 à 90 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'un ou plusieurs monomère(s) à caractère hydrophobe comportant au moins un groupement aromatique, -COO-, -F, ou -Si(OR')_n(R")₂- (où R et R" représentent des radicaux alkyles ou aryles, identiques ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2) 25 constituant après polymérisation une chaîne formée d' unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2} , de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2} , et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 30 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et

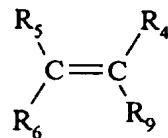
ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



où R₄, R₅, R₆ sont tels que définis ci-dessus, et

R₈ est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR["] (où R["] est un radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, et

iii) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



15

où R₄, R₅, R₆, sont tels que définis ci-dessus, et

R₉ est une séquence d'ancre, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des groupements -COO- et dont la masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancre étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage,

étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii) et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de 0, et

2) greffage sur cette chaîne préformée de :

v) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 %, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule

G-Rg

5 où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -NHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), et R₈ est tel que défini ci-dessus.

vi) 0 à 80 % massique , de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule

10 G-Ro

où G et R_9 sont tels que définis ci-dessus,
étant entendu que :

- les teneurs massiques des composés définis en ii) et en v) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 %,

- les teneurs massiques des composés définis en iii) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % .

On prépare selon cette seconde variante du procédé un copolymère greffé tel que défini ci-dessus, constitué d'une chaîne principale hydrophobe et d'au moins 2 greffons, respectivement hydrophile(s) et d'ancrage.

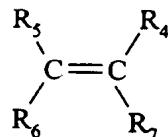
Préparation d'un copolymère greffé dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophile

25 Selon un aspect ultérieur, l'invention concerne une troisième variante du
procédé de préparation d'un copolymère greffé comprenant au moins trois
séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs
séquence(s) d'ancre, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une
séquence à caractère hydrophile telles que définies plus haut, dans lequel la chaîne
30 principale est une séquence à caractère hydrophile,
caractérisée en ce qu'on effectue la copolymérisation radicalaire de :

i) 10 à 90 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'un ou plusieurs monomère(s) à caractère hydrophile comportant au moins un groupement choisi parmi -O-, -OH-, -COOH, -NCO-, -COO-, -SO₃H, -CONH₂, -CONHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), et constituant après polymérisation une chaîne formée d' unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur

à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, et

- ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :

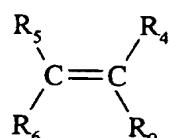


où R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle,

R₇ est une séquence à caractère hydrophobe, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F, -Si(OR')_n(R'')_{2-n}- (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et

- iii) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :

20



où R₄, R₅, R₆, sont tels que définis ci-dessus, et

R₉ est une séquence d'ancre, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle,

30 optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des groupements -COO- et dont la masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et

- 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et
- iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage,
- étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii) et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de 0, et
- 2) greffage sur cette chaîne préformée de :
- v) 0 à 90% massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule :

$$G-R_7$$

- où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -NHR["] (où R["] est un radical (C₁-C₃) alkyle), et R₇ est tel que défini ci-dessus, et
- vi) 0 à 80 % massique , de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule

$$G-R_9$$

- où G et R₉ sont tels que définis ci-dessus,
- étant entendu que :
- les teneurs massiques des composés définis en ii) et en v) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % ,
 - les teneurs massiques des composés définis en iii) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % .

On prépare selon cette troisième variante du procédé un copolymère greffé tel que défini ci-dessus, constitué d'une chaîne principale hydrophile et d'au moins 2 greffons, respectivement hydrophobe(s) et d'ancrage.

- Des copolymères greffés préférés selon l'invention sont ceux comprenant :
- une chaîne principale d'ancrage sur les particules solides comportant des groupements (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N,N-diméthylacrylamide, seuls ou en mélange,
 - un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et
 - un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques et

alkylstyréniques, des monomères fluorés (méthacrylate de trifluoroéthyle), ou du méthacrylate de 3-(trimethoxysilyl)propyle.

Utilisation des copolymères greffés selon l'invention

5 Les copolymères greffés selon l'invention sont avantageusement utilisables pour la préparation de concentrés pigmentaires. En effet, la présence au sein du copolymère de séquences à caractère hydrophile et hydrophobe permet la dispersion de nombre de particules solides dans un liquide et la formulation de pâtes pigmentaires d'égales performances dans un milieu aqueux et/ou organique.

10 Lesdits copolymères permettent également de manière avantageuse la préparation de concentrés pigmentaires sans résine ajoutée, ce qui améliore la compatibilité de ces pâtes avec une large gamme de liants.

A titre d'exemple, on peut préparer des concentrés pigmentaires contenant les copolymères selon l'invention en utilisant les pigments, charges et 15 solides fibreux suivants :

- des pigments minéraux tels que les dioxydes de titane, les oxydes de zinc, les sulfates de zinc, les phosphates de zinc, les lithopones, les noirs de carbone, les oxydes de fer, les phosphates de manganèse, les aluminaux de cobalt, les sulfates d'antimoine ou les chromates de zinc,

20 - des pigments métalliques,

- des pigments organiques tels que les oxazines, les dioxazines, les thiazines, les phtalocyanines, les xanthènes, les acrydines, les quinacridones ou les pérylènes.

On utilisera avantageusement les copolymères greffés selon l'invention 25 pour l'incorporation de charges ou de solides fibreux dans les peintures, notamment pour la dispersion d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium, de silices de quartz, de talcs, de kaolins, de micas, de sulfates de calcium, de sulfates de barium ou de carbonates de calcium. Les films de peinture réalisés en utilisant lesdits copolymères présentent avantageusement une sensibilité réduite à l'eau, tout en 30 conservant à l'application un brillant élevé.

Afin de préparer des concentrés pigmentaires, on utilisera de préférence les copolymères greffés selon l'invention, à raison d'un rapport massique particules solides/dispersant compris entre 1/50 et 100/1, en particulier 1/10 et 20/1.

Le mélange réactionnel obtenu à l'issue de la synthèse du copolymère 35 greffé peut être utilisé soit directement, soit après concentration par distillation

sous pression réduite ou distillation azéotropique en ajoutant éventuellement un cosolvant.

On peut également remplacer le milieu de réaction par addition d'un solvant ayant une température d'ébullition supérieure ou formant un azéotrope 5 avec celui-ci, puis élimination du solvant réactionnel par distillation sous pression réduite ou azéotropique. On peut ainsi avantageusement remplacer le solvant réactionnel par de l'eau ou un liquide miscible à l'eau pour formuler des pâtes aqueuses.

Alternativement, il est possible d'isoler le copolymère greffé selon 10 l'invention dans un solvant sélectif ou par élimination complète du solvant de réaction. Ledit copolymère sera ensuite re-dissous dans un liquide adéquat ou utilisé tel quel si sa viscosité le permet.

Les pigments, charges et solides fibreux peuvent encore être traités par 15 une solution de copolymère greffé selon l'invention, par exemple en lit fluidisé ou dans un cyclone, les particules enrobées ainsi obtenues étant ensuite redispersées dans un liquide ou un mélange de liquides approprié(s).

Les dispersions de particules solides, pigments, charges ou solides fibreux dans un liquide sont réalisées selon des procédés de broyage et d'empâtage usuels dans le domaine des peintures et encres.

20

EXEMPLES

Sauf indications contraires, les parties citées dans les exemples font référence à des grandeurs massiques.

1. Télomères et macromonomères utilisés au cours des synthèses

25 Les télomères (homopolymères ou copolymères portant à l'une de leurs extrémités une fonction chimique réactive susceptible d'être engagée dans une réaction de couplage) ainsi que les macromonomères (homopolymères ou copolymères portant à l'une de leurs extrémités une double liaison susceptible d'être engagée dans une réaction de polymérisation par voie radicalaire), utilisés 30 lors de la préparation des copolymères greffés ont été synthétisés à partir de techniques bien connues de l'homme de l'art et décrites dans les publications C. BONARDI et coll., *Makromolekulare Chemie*, 186, 261 (1985), ou K. ITO et coll., *Macromolecules*, 13, 216 (1980), ou plus généralement dans 2 ouvrages de référence : A. AKELAH et al., "Functionalized polymers and their applications, 35 Chapman & Hall , New-York (1990), et Y. YAMASHITA, "Chemistry and Industry of Macromonomers", Hüthig & Wepf , New-York (1993).

Les caractéristiques des télomères utilisés au cours des synthèses sont regroupés dans le Tableau 1 ci-après.

Les caractéristiques des macromonomères obtenus par modification chimique des précédents télomères sont présentés dans le Tableau 2 ci-après.

5 2. Exemples de copolymères greffés synthétisés par voie radicalaire :

Exemple 1 :

Dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant, de 2 ampoules d'addition, d'une arrivée d'azote, d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit 100 parties de la solution de macromonomère A, 10,9 parties de méthacrylate de poly(éthylèneglycol) de masse moléculaire moyenne 500 (HEMA-10), et 170 parties de tétrahydrofurane (THF). La température de la solution est fixée à 65 °C sous atmosphère inerte d'azote. L'ampoule d'addition 1 est chargée avec 1,2 parties de méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (MADAME) et 40 parties de THF, alors que l'ampoule 2 contient 0,1 partie d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 40 parties de THF. Le contenu des 2 ampoules est introduit au goutte à goutte dans le réacteur en 2 heures. La réaction est poursuivie durant 6 heures à la température de polymérisation, Tp, de 65 °C.

On obtient alors une solution jaune de copolymère greffé, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) 6 400 et d'indice de polydispersité (Ip) 20 1,94, dans le THF, mesurés par chromatographie de perméation de gel (GPC) à l'aide d'un appareil de type WATERS 150 ALC/GPC à partir d'étalons PS. Les masses moléculaires ont été déterminées à \pm 100 unités près.

Exemples 2 à 14 :

25 Des exemples de copolymères greffés, synthétisés, par voie radicalaire selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 sont répertoriés dans le tableau 3. Seules les parties relatives au macromonomère siliconé commercial AK-5 (Sté TOAGOSEI Chemicals Ltd) concernent le macromonomère sec, le toluène et la méthyléthylcétone (MEK) ayant été préalablement éliminés par distillation.

Exemple comparatif 15 :

30 Dans un réacteur semblable à celui décrit dans l'exemple 1, on introduit 80 parties de méthacrylate de poly(éthylèneglycol) de masse moléculaire moyenne 300 (HEMA-5), et 1 330 parties de THF. Après avoir amené la température de la solution à Tp = 65 °C, on ajoute simultanément et en 2 heures, le contenu des ampoules 1 et 2, chargées respectivement avec 20 parties de MADAME, 100 parties de méthacrylate de lauryl (LMA), 225 parties de THF et 1,7 parties

d'AIBN, 225 parties de THF. On laisse le mélange évoluer durant 6 heures à 65 °C.

On obtient alors une solution jaune de copolymère monogreffé, ne contenant qu'un seul macromonomère hydrophile (le monomère hydrophobe, 5 LMA, étant présent sous forme d'unités monomère, statistiquement réparties le long de la chaîne principale d'ancre), de $M_n = 16\,400$ et de $I_p = 2,28$, dans le THF.

3. Exemples de copolymères greffés synthétisés par voie radicalaire puis greffage

10 Exemple 16 :

Dans un réacteur semblable à celui décrit dans l'exemple 1, on introduit 11,5 parties de méthacrylate de poly(éthylèneglycol) de masse moléculaire moyenne 500 (HEMA-10) et 170 parties de tétrahydrofurane (THF). La solution est amenée à $T_p = 65$ °C. On introduit alors dans le réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule 1, 11,5 parties de N,N-diméthylacrylamide (DMAm), 5,8 parties de méthacrylate de glycidyle (GLMA) et 40 parties de THF, en 2 heures. Simultanément et durant la même période, on ajoute via l'ampoule 2, 1 partie d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 40 parties de THF.

Après 5 heures de réaction on récupère une solution jaune pâle de copolymère, de $M_n = 21\,300$ et de $I_p = 1,74$.

Dans un deuxième temps 100 parties de solution de télomère E, 4,8 parties de triéthylamine (Et_3N) et 210 parties de toluène sont introduites dans le réacteur. La température de la solution est alors fixée à 90 °C, après élimination du THF résiduel par distillation. Cette température de greffage, T_{gr} , sera maintenue durant 6 heures.

On obtient finalement une solution jaune de copolymère greffé, de $M_n = 4\,500$ et de $I_p = 2,37$, dans le tolulène.

25 Exemple 17 :

Dans un réacteur, semblable à celui décrit dans l'exemple 1, on introduit 39,5 parties de méthacrylate de poly(éthylèneglycol) de masse moléculaire moyenne 300 (HEMA-5) et 780 parties de THF, puis on amène la température de la solution à 65 °C. Sous flux d'azote les 2 ampoules d'addition permettent l'ajout, d'une part de 13,2 parties de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle 78,9 parties de méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (MADAME), 195 parties de THF et d'autre part d'1,4 parties d'AIBN, 195 parties de THF, de manière simultanée et

continue en 2 heures. La polymérisation sera poursuivie encore pendant 5 heures à $T_p = 65^\circ\text{C}$.

On récupère une solution de copolymère monogreffé intermédiaire, de $M_n = 4\,300$ et de $I_p = 2,03$.

5 L'étape de greffage débute alors par le refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante. On ajoute alors 100 parties de la solution de télomère D, 18,0 parties de dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) et 3,9 parties de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) dans le réacteur. La température de greffage T_{gr} est maintenue à 25°C durant 6 heures.

10 Après filtration de l'acylurée formée au cours de la condensation, on obtient une solution jaune de copolymère greffé, de $M_n = 2\,300$ et de $I_p = 1,99$.

Exemples 18 à 21 :

15 Des exemples complémentaires, réalisés suivant les modes opératoires décrits dans les exemples 16 et 17, sont décrits dans le tableau 4. Les parties mentionnées dans ce tableau et relatives aux télomères font référence à des solutions de télomères.

4. Exemples de concentrés pigmentaires préparés à partir des copolymères greffés de l'invention

Exemple 22 :

20 On concentre à 50 % la solution de copolymère obtenue dans l'exemple 6. On ajoute alors au résidu 250 parties d'eau, puis l'on élimine le solvant résiduel par distillation pour récupérer le copolymère greffé en solution dans l'eau à 22,2 % massique.

25 Cette solution aqueuse de copolymère est utilisée lors de la préparation de deux pâtes pigmentaires, contenant respectivement un pigment minéral oxyde jaune (pigment jaune C.I. 42) et un pigment organique bleu de phtalocyanine (pigment bleu C.I. 15), et dont les compositions sont données dans le tableau 5.

30 Ces concentrés pigmentaires, préparés selon les techniques d'empâtage classiques, connues de l'homme de l'art, sont ensuite soumis durant 1 heure à un broyage par billes de zirconium.

Les caractéristiques de ces concentrés pigmentaires, évaluées après broyage, sont présentées dans le tableau 6.

Exemple 23 :

35 De la même manière que dans l'exemple 22 on concentre 500 parties de la solution de copolymère décrite dans l'exemple 7, que l'on transfère ensuite en

milieu aqueux par addition de 280 parties d'eau et distillation, pour obtenir finalement une solution de dispersant à 16,1 % massique.

La composition ainsi que les propriétés des concentrés pigmentaires formulés à partir de ce dispersant sont données respectivement dans les tableaux 5 et 6.

Exemples 24 et 25 :

500 parties des solutions de copolymère décrites respectivement dans l'exemple 10 (exemple 24) et dans l'exemple 11 (exemple 25) sont traitées selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 22, en utilisant dans les deux cas 250 parties d'eau.

10 On obtient ainsi deux solutions aqueuses de dispersant d'extrait sec 18,8 % massique, qui sont utilisées pour formuler des concentrés pigmentaires dont les compositions et les propriétés sont répertoriées respectivement dans les tableaux 5 et 6.

15 Exemple comparatif 26 :

500 parties de la solution de copolymère décrite dans l'exemple comparatif 15 sont traitées selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 22, en utilisant 150 parties d'eau.

20 Après évaporation du solvant résiduel, on obtient une solution aqueuse de dispersant d'extrait sec 35,5 % massique, qui sera utilisée lors de la formulation de concentrés pigmentaires, dont les compositions et propriétés sont données dans les tableaux 5 et 6.

25 5. Exemples de peintures préparées à partir de copolymères greffés :

Afin de tester la compatibilité des concentrés pigmentaires, formulés à partir des copolymères greffés, avec certains liants, lesdits concentrés ont été utilisés seuls ou en mélange pour teinter 3 types de peintures dont les formules sont données ci-dessous :

Peinture I : (résine terpolymère acétate de vinyle-éthylène-chlorure de vinyle)

eau	:	178
liant	:	178
matière de charge	:	460
pigment dioxyde de titane	:	160
dispersant charges	:	9
solution de soude	:	8
agent rhéologique	:	4

agent anti-mousse	:	2
biocide	:	1

Peinture II : (résine styrène-acrylique en émulsion)

eau	:	200
glycol	:	44
liant	:	402
matière de charge	:	141
pigment dioxyde de titane	:	191
dispersant charges	:	14
solution d'ammoniaque	:	2
agent rhéologique	:	2
agent anti-mousse	:	3
biocide	:	1

5 Peinture III : (résine alkyde longue en huile)

white-spirit	:	137
liant	:	507
pigment dioxyde de titane	:	330
dispersant	:	5
siccatif	:	13
agent de conservation	:	8

Les concentrés pigmentaires sont mélangés à ces peintures en respectant les proportions citées dans le tableau 7 ci-après.

Exemple 27 :

10 Les peintures I, II et III sont teintées par les deux concentrés pigmentaires à base d'oxyde jaune (pigment jaune C.I. 42) et de bleu de phthalocyanine (pigment bleu C.I. 15) décrits dans l'exemple 22, afin de tester la comptabilité du copolymère greffé de l'exemple 6 , utilisé comme dispersant, avec différents liants.

Les tests utilisés sont les suivants :

15 - Test de compatibilité : on applique côté à côté sur un carte de contraste , deux échantillons de la même peinture, prélevés respectivement après 3 et 10 minutes d'agitation au moyen d'un appareil de type Red-Devil.

- Test du "touché ou doigt" (ou "Rub-test") : Sur le film de peinture humide, 3 minutes après application, on applique une légère pression de l'index, de façon à écraser localement le film. Afin d'exprimer les résultats de ces tests, on adopte une échelle de cotation graduée de 0 à 10, telle que :

- 5 0 = aucune flocculation, bonne compatibilité, aucune différence entre le prélevement à 3 min et à 10 min, et le rub-test ne fait apparaître aucune différence entre la zone écrasée et le reste du film ;
10 = système flokulé, problème de compatibilité, les prélèvements à 3 et 10 min, ainsi que la zone écrasée dans le rub-test et le reste du film présentent un écart de teinte important.

Les résultats des tests de compatibilité avec chacune des peintures I, II, III sont présentés dans le tableau 8.

Exemples 28-30 :

15 Trois séries de 9 échantillons, exemples 28, 29, 30, sont préparées à partir des peintures I, II, et III ainsi que des deux concentrés pigmentaires formulés respectivement dans les exemples 23, 24, et 25 contenant respectivement les copolymères greffés des exemples 7, 10 et 11 en tant que dispersant, en suivant la méthode décrite dans l'exemple 27.

20 Les résultats des tests effectués sur ces peintures sont rapportés dans le tableau 8.

Exemple comparatif 31 :

25 Trois séries d'échantillons ont été préparés à partir des peintures I et III et des deux concentrés pigmentaires élaborés dans l'exemple comparatif 26 contenant le copolymère greffé de l'exemple comparatif 15 en tant que dispersant, selon le mode opératoire présenté dans l'exemple 27.

Les résultats des tests effectués sur ces peintures sont rapportés dans le tableau 8.

30 Les résultats du tableau 8 montrent qu'avec les peintures des exemples 27, 28, 29 et 30 contenant les concentrés pigmentaires des exemples 22, 23, 24 et 25 comprenant respectivement les copolymères greffés selon l'invention des exemples 6, 7, 10 et 11, la compatibilité du dispersant évaluée par les tests mentionnés à l'exemple 27 est très bonne dans tous les cas. En revanche, les peintures de l'exemple comparatif 31 contenant les concentrés pigmentaires 35 élaborés dans l'exemple comparatif 26 comprenant le copolymère de l'exemple 15, on obtient une mauvaise compatibilité du dispersant.

TABLEAU I
Caractéristiques des solutions de téiomères utilisées lors de la synthèse des copolymères greffés.

Téiomère	A	B	C	D	E	F
Nature du téiomère	PLMA	PLMA	PLMA	PLMA	PLMA	P(LMA-s-EHMA)
Paramètre de solubilité S (en $J^{1/2}/cm^{1/2}$)	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9 et 18,0
Groupement fonctionnel	-OH	-COOH	-COOH	-COOH	-OH	
Masse moléculaire (Mn)	3100	1000	2400	1200	2500	
Indice de polydispersité (Ip)	2,04	2,23	1,35	2,61	1,36	1,24
Solvant du téiomère	THF	Toluène	THF	Toluène	Toluène	Toluène
Extrait sec (en % massique)	11,4	16,7	43,7	19,2	41,7	45,3

TABLEAU 6 Propriétés des concentrés pigmentaires formulés à partir des copolymères greffés.

Exemple	22		23		24		25		26		exemple comparatif
	Oxyde jaune	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	Oxyde jaune	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	Oxyde jaune	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	Oxyde jaune	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	Oxyde jaune	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	
Teneur en pigment (% massique)	50,5	34,1	48,2	29,8	48,7	32,4	47,1	32,2	49,8	23,0	
Finesse après broyage	9 à 9,5	8	9,5 à 10	8 à 8,5	9,5 à 10	8 à 8,5	9 à 9,5	8,5 à 9	8 à 8,5	8	
Viscosité Brookfield après broyage (cp) 10 tr/min	18 000	9000	13 500	26 000	13 500	10 000	11 500	13 000	17 500	42 000	

TABLEAU 7
Teneurs en concentré pigmentaire utilisées pour teinter les différentes peintures.

Concentré pigmentaire	Peinture I	Peinture II	Peinture III
oxyde jaune Pigment jaune C.I. 42 (en % massique)	5	8	10
bleu de phtalocyanine Pigment bleu C.I. 15 (en % massique)	2	3	6
oxyde jaune Pigment jaune C.I.42 + bleu de phtalocyanine Pigment bleu C.I. 15 (en % massique)	2,5 + 1,0	4,0 + 1,5	5,0 + 3,0

TABLEAU 8
Tests de compatibilité des concentrés pigmentaires préparés à partir des copolymères greffés.

Concentré pigmentaire	Exemple	27 (ex. 6)			28 (ex. 7)			29 (ex. 10)			30 (ex. 11)			31 (ex. 15) ex. comparatif		
		Peinture I	Peinture II	Peinture III	Peinture I	Peinture II	Peinture III	Peinture I	Peinture II	Peinture III	Peinture I	Peinture II	Peinture III	Peinture I	Peinture II	Peinture III
Oxyde jaune Pigment jaune C.I. 42	Compatibilité Rub-test	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	2	9
Bleu de phthalocyanine Pigment bleu C.I. 15	Compatibilité Rub-test	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4	10	
Oxyde jaune + Bleu de phthalocyanine	Compatibilité Rub-test	1	0	1	1	0	0	1	0	0	1	0	1	3	10	

REVENDICATIONS

1. Copolymère grafted containing at least three sequences of nature chemically distinct, among which one or several sequence(s) of anchorage on the solid particles, one or several sequence(s) having hydrophobic character and one or several sequence(s) having hydrophilic character, composed of :

5 1/ 1 to 80 % by mass, preference 5 to 40 % by mass, of one or several sequence(s) of anchorage on the solid particles, composed of one chain hydrocarbonated, linear or branched, cycloalkyle or aromatic, 10 bearing groupings azotated basic of type : heterocyclic, -NH₂, -NH-, -NHR, or -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (where R is a radical (C₁-C₆) alkyle, optionally substituted by one or several grouping(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), able to bear groupings -COO-, and whose molecular weight is comprised between 150 and 10 000, preference between 300 and 3 000, the 15 mass percentage of monomerazotated basic in the anchorage chain being at minimum of 5 %, and preference of 30 %, and

15 2/ 10 to 90 % by mass, preference 25 to 80 % by mass, of one or several sequence(s) having hydrophobic character, composed of one chain hydrocarbonated, linear or branched, cycloalkyle or aromatic, able to 20 bear groupings -COO-, -S-, -F-, -Si(OR')_n(R'')_{2-n} (where R' and R'' represent radical alkyles or aryles, semblables or different, in C₁-C₁₀, and n = 0 to 2), formed of units monomer whose solubility parameter is inferior or equal to 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, preference inferior to 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, and whose molecular weight is comprised between 25 250 and 10 000, preference between 500 and 3 500, and

25 3/ 10 to 90 % by mass, preference 15 to 70 % by mass, of one or several sequence(s) having hydrophilic character, composed of one chain hydrocarbonated, linear or branched, bearing groupings -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR'' (where R'' is a radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formed of units monomer whose solubility parameter is superior to 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, preference superior to 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, and whose molecular weight is comprised between 30 250 and 10 000, preference between 300 and 3 000.

35 2. Copolymer according to claim 1, in which the main chain is a sequence of anchorage on the solid particles composed of one chain hydrocarbonated, linear or branched, cycloalkyle or aromatic, bearing des

groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des groupements -COO-, et dont la masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancre étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %.

3. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophobe constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F-, -Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500.

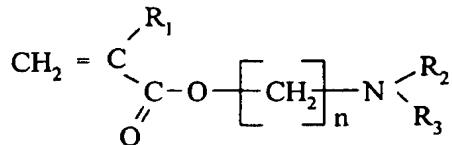
4. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000.

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, sous forme d'un de ses sels, obtenu par quaternisation ou neutralisation des fonctions basiques.

6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la séquence d'ancre comprend des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisis parmi :

- a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine,
- 30 4-vinylpyridine ou 2-méthyl-5-vinylpyridine,
 - la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,
 - les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide et N,N-diméthylacrylamide,

- la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl)méthylacrylamide,
- 5 - les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante :



où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle ; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁-C₆) alkyle, n = 0 à 6,

10 lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturés cités ci-dessus, et

b) - la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 15 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopurimidine, la 2-mercaptobenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-pyridine, la N-N-diallylmélamine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercpto-1,2,4-triazole,

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère, linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

25 7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe sont constituée(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :

- les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, 30 (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate

- de pentadécyle, (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de bénéhyde, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,
- les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,
- 5 - le styrène et les alkylstyrènes tels que α -méthylstyrène, vinyltoluène, tertiobutylstyrène,
- les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,
- 10 - les alkylènes tels que éthylène, propylène,
- les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
- les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de pentafluoropropyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle, (méth)acrylate de pentadécafluoroctyle, (méth)acrylate d'eicosfluoroundécyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène,
- 15 ou de produits de polycondensation, polyesters ou polyamides.

8. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophile sont constituée(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :

- 20 - l'oxyde d'éthylène,
- les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
- les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la N-isopropylacrylamide,
- 25 - l'éthylèneimine,
- l'alcool vinylique,
- la vinylpyrrolidone, la vinylméthyloxazolidone,
- le vinylsulfonate,
- le méthallylsulfonate de sodium,
- 30 - le méthacrylate de glycérol.

9. Copolymère selon la revendication 1, comprenant :

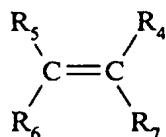
- une chaîne principale d'ancre sur les particules solides comportant des groupements (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, N,N-diméthylacrylamide, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, seuls ou en mélange,
- 35 - un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et

- un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques ou alkylstyréniques, des monomères fluorés (méthacrylate de trifluoroéthyle), ou du méthacrylate de 3-(trimethoxysilyl)propyl.

5 10. Procédé de préparation d'un copolymère greffé selon la revendication 2, dans lequel la chaîne principale est une séquence d'ancre, caractérisé en ce que l'on effectue :

1) la copolymérisation radicalaire de :

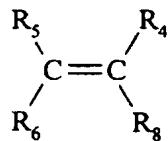
- i) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs 10 monomère(s) comportant au moins un groupement azoté basique de type hétérocyclique, -NH₂, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -COO-, -CO-, -O-, -OH, -SO₃H), et
- ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 80 % massique, d'un ou plusieurs 15 macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



20 où R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle,

R₇ est une séquence à caractère hydrophobe, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F, -Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10.000, de préférence entre 500 et 3500, et

30 iii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



où R_4 , R_5 , R_6 sont tels que définis ci-dessus, et

5 R_8 est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH, -CONH₂, -CONHR" (où R" est un radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à
10 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10.000, de préférence entre 300 et 3000,

iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage, et,
15 v) 0 à 76 % massique, de préférence 0 à 28 %, d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) pouvant contenir jusqu'à 25 atomes de carbone, hormis les monomères déjà cités en i), étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii) et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de
20 0, et

2) greffage sur cette chaîne préformée de :

vi) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'une ou plusieurs molécule(s) dérivant d'un composé comportant au moins un groupement azoté basique hétérocyclique, -NH₂, -NHR ou -NR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle), et
25 contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage, et
vii) 0 à 90% massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs téломère(s) représenté(s) par la formule :



30 où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -NHR" (où R" est un radical (C₁-C₃) alkyle), et R₇ est tel que défini ci-dessus, et
viii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 %, d'un ou plusieurs téломère(s) représenté(s) par la formule

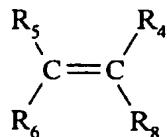
G-R₈

où G et R₈ sont tels que définis ci-dessus,
étant entendu que :

- les teneurs massiques des composés définis en i) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % ,
- 5 - les teneurs massiques des composés définis en ii) et en vii) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % ,
- 10 - les teneurs massiques des composés définis en iii) et en viii) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % .

11. Procédé de préparation d'un copolymère greffé selon la revendication 3, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophobe, 15 caractérisé en ce qu'on effectue la copolymérisation radicalaire de :

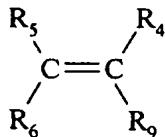
- i) 10 à 90 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'un ou plusieurs monomère(s) à caractère hydrophobe comportant au moins un groupement aromatique, -COO-, -F, ou -Si(OR')_n(R'')₂- (où R et R'' représentent des radicaux alkyle ou aryle, identiques ou différents, en C₁-C₁₀, et n = 0 à 2) 20 constituant après polymérisation une chaîne formée d' unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2} , de préférence inférieur à 19 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et
- ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 % massique, d'un ou plusieurs 25 macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



30 où R₄, R₅, R₆ sont tels que définis ci-dessus, et R₈ est une séquence à caractère hydrophile, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements -O-, -OH, -NCO-, -COO-, -COOH , -CONH₂, -CONHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), -NH-, -S-, -SO₃H, formée d'unités monomère dont le paramètre de

solubilité est supérieur à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, et

- iii) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



- où R_4 , R_5 , R_6 , sont tels que définis ci-dessus, et
 R_9 est une séquence d'ancrage, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, -NH₂, -NH-, -NHR, -NR₂, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂ (où R est un radical (C₁-C₆) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, -COO-, -CO-, -O-, -SO₃H), pouvant comporter des groupements -COO-, et dont la masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

- iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction de couplage,

étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii) et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de 0, et

2) greffage sur cette chaîne préformée de :

- v) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 70 %, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule



- où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -NHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), et R_g est tel que défini ci-dessus, et

- vi) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs télomère(s) représenté(s) par la formule

G-R₉

où G et R₉ sont tels que définis ci-dessus,
étant entendu que :

5 - les teneurs massiques des composés définis en ii) et en v) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 % ,

- les teneurs massiques des composés définis en iii) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % .

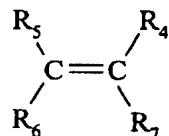
10 12. Procédé de préparation d' un copolymère selon la revendication 4, dans lequel la chaîne principale est une séquence à caractère hydrophile, caractérisé en ce qu'on effectue la copolymérisation radicalaire de :

i) 10 à 90 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'un ou plusieurs monomère(s) à caractère hydrophile comportant au moins un groupement

15 -O-, -OH-, -COOH, -NCO-, -COO-, -SO₃H, -CONH₂, -CONHR''' (où R''' est un radical (C₁-C₃) alkyle), et constituant après polymérisation une chaîne formée d' unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à 22 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence supérieur à 22,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000,

20 et

ii) 0 à 90 % massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :



25

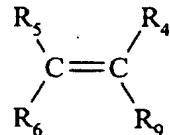
où R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄) alkyle,

R₇ est une séquence à caractère hydrophobe, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -COO-, -S-, -F, -Si(OR')_n(R'')_{2-n} (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C₁-C₁₀ , et n = 0 à 2), formée d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à 21,5 J^{1/2}/cm^{3/2}, de préférence inférieur à

19 $J^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, et dont la masse moléculaire est comprise entre 250 et 10 000, de préférence entre 500 et 3 500, et

iii) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 % massique, d'un ou plusieurs macromonomère(s) représenté(s) par la formule :

5



où R_4 , R_5 , R_6 , sont tels que définis ci-dessus, et

10 R_9 est une séquence d'ancrage, constituée par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$ (où R est un radical ($\text{C}_1\text{-C}_6$) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-\text{OH}$, $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_3\text{H}$), pouvant comporter des groupements $-\text{COO}-$, et dont la 15 masse moléculaire est comprise entre 150 et 10 000, de préférence entre 300 et 3 000, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

15 iv) 0 à 80 % massique, de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs monomère(s) contenant au moins un groupement susceptible d'être engagé dans une réaction 20 de couplage,

étant entendu que si l'une des teneurs massiques des composés définis en i), ii) et/ou iii) est nulle, la teneur massique des composés définis en iv) est différente de 0, et

2) greffage sur cette chaîne préformée de :

25 v) 0 à 90% massique, de préférence 0 à 80% massique, d'un ou plusieurs téломère(s) représenté(s) par la formule :



où G représente un groupement contenant un atome d'hydrogène réactif, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}''$ (où R'' est un radical ($\text{C}_1\text{-C}_3$) alkyle), et R_7 est tel 30 que défini ci-dessus, et

vi) 0 à 80 % massique , de préférence 0 à 40 %, d'un ou plusieurs téломère(s) représenté(s) par la formule



où G et R₉ sont tels que définis ci-dessus,
étant entendu que :

- les teneurs massiques des composés définis en ii) et en v) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 10 %,

- les teneurs massiques des composés définis en iii) et en vi) ne peuvent être simultanément égales à 0, et lorsque l'une d'entre-elles est égale à 0, alors l'autre est égale à au moins 1 % .

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire est effectuée de préférence à une température comprise entre 50 °C et 140 °C, et la réaction de greffage à une température de préférence comprise entre 20 °C et 150 °C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'ordre d'addition des monomères lors de la copolymérisation radicalaire est le suivant :

- les macromonomères, de masse moléculaire élevée et de ce fait moins réactifs, sont incorporés dès le départ dans le réacteur, avec le solvant,

- le ou les comonomères constituant la chaîne principale, plus réactifs, sont introduits en continu au cours du temps, de manière à ce que leur concentration soit toujours faible par rapport à celle des macromonomères.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire et/ou le greffage de téloïmères fonctionnalisés est (sont) réalisé(s) en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants choisis parmi les hydrocarbures aromatiques, les éthers, les cétones et les esters, de préférence la dioxane, le tétrahydrofurane et le toluène.

16. Une composition contenant un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, au moins un pigment et/ou une charge et/ou un solide fibreux, et optionnellement un solvant organique ou de l'eau.

17. Un pigment ou une charge ou un solide fibreux enrobé à partir d'une composition contenant un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une des revendications 1 à 9.

18. Une peinture ou une encre contenant un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une des revendications 1 à 9.

19. Utilisation d'un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, en tant qu'agent dispersant de particules solides dans un milieu aqueux et/ou organique.

20. Utilisation d'un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, en tant qu'agent stabilisant de particules solides dans un milieu aqueux et/ou organique.

21. Utilisation d'un ou plusieurs copolymère(s) selon l'une quelconque des 5 revendications 1 à 9, en tant qu'agent émulsifiant.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, pour la préparation de dispersions pigmentaires en milieu aqueux et/ou organique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.

PCT/FR 97/00185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F290/04 C09D151/00 C08G81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 279 795 A (YAMASHITA SHUZO ET AL) 21 July 1981 see column 2, line 41 - column 6, line 21; examples ---	1,4-8,12
X	EP 0 251 751 A (SOKEN KAGAKU KK) 7 January 1988 see the whole document ---	1-15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 May 1997	03.06.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00185

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, vol. 27, no. 10, 1 September 1989, pages 3521-3530, XP000104200 MITSURU AKASHI ET AL: "GRAFT COPOLYMERS HAVING HYDROPHOBIC BACKBONE AND HYDROPHILIC BRANCHES. IV A COPOLYMERIZATION STUDY OF WATER-SOLUBLE OLIGOVINYL PYRROLIDONE MACROMONOMERS" see the whole document ----	1-3,6,7, 10,11
X	US 5 231 131 A (CHU I CHENG ET AL) 27 July 1993 see column 2, line 10 - column 5, line 46 ----	1-3,6,7, 10,11, 16-22
X	GB 1 496 931 A (CPC INTERNATIONAL INC) 5 January 1978 see the whole document ----	1,2,4,6, 7,10,12
X	US 4 659 781 A (OKUDA YOSHITAKA ET AL) 21 April 1987 see column 4, line 54 - column 6, line 54 ----	1-22
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 186, 1985, pages 261-271, XP002016661 BONARDI ET AL: "Synthèse et copolymérisation avec l'acrylamide de macromères d'acrylate de dodécyle" see the whole document -----	1,2,4,6, 8,10,12, 16-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4279795 A	21-07-81	JP 49090743 A JP 1176013 C JP 49107392 A JP 58006726 B CA 1081891 A DE 2364675 A FR 2212386 A GB 1419669 A	29-08-74 14-11-83 11-10-74 05-02-83 15-07-80 04-07-74 26-07-74 31-12-75
EP 0251751 A	07-01-88	JP 2543503 B JP 63010611 A DE 3782865 A US 4916191 A US 4988771 A	16-10-96 18-01-88 14-01-93 10-04-90 29-01-91
US 5231131 A	27-07-93	WO 9421701 A BR 9307765 A DE 69305184 D DE 69305184 T EP 0690883 A	29-09-94 24-10-95 07-11-96 06-03-97 10-01-96
GB 1496931 A	05-01-78	US 3928255 A AT 342295 B AU 7723875 A BE 824306 A BR 7500180 A CA 1083290 A DE 2500494 A FR 2273018 A JP 1289674 C JP 50116586 A JP 60015647 B JP 1348646 C JP 60186516 A JP 61016762 B NL 7500340 A,B, SE 428212 B SE 7500142 A SE 449997 B SE 8300048 A	23-12-75 28-03-78 15-07-76 10-07-75 04-11-75 05-08-80 17-07-75 26-12-75 14-11-85 11-09-75 20-04-85 28-11-86 24-09-85 02-05-86 15-07-75 13-06-83 14-07-75 01-06-87 05-01-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1496931 A		US 4085168 A	18-04-78
US 4659781 A	21-04-87	JP 59213701 A JP 59213715 A JP 6013666 B JP 59217769 A GB 2142637 A,B	03-12-84 03-12-84 23-02-94 07-12-84 23-01-85

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr. : Internationale No
PCT/FR 97/00185

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F290/04 C09D151/00 C08G81/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08F C09D C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 279 795 A (YAMASHITA SHUZO ET AL) 21 Juillet 1981 voir colonne 2, ligne 41 - colonne 6, ligne 21; exemples ---	1,4-8,12
X	EP 0 251 751 A (SOKEN KAGAKU KK) 7 Janvier 1988 voir le document en entier ---	1-15 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.06.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. : Internationale No

PCT/FR 97/00185

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, vol. 27, no. 10, 1 Septembre 1989, pages 3521-3530, XP000104200 MITSURU AKASHI ET AL: "GRAFT COPOLYMERS HAVING HYDROPHOBIC BACKBONE AND HYDROPHILIC BRANCHES. IV A COPOLYMERIZATION STUDY OF WATER-SOLUBLE OLIGOVINYL PYRROLIDONE MACROMONOMERS" voir le document en entier ---	1-3,6,7, 10,11
X	US 5 231 131 A (CHU I CHENG ET AL) 27 Juillet 1993 voir colonne 2, ligne 10 - colonne 5, ligne 46 ---	1-3,6,7, 10,11, 16-22
X	GB 1 496 931 A (CPC INTERNATIONAL INC) 5 Janvier 1978 voir le document en entier ---	1,2,4,6, 7,10,12
X	US 4 659 781 A (OKUDE YOSHITAKA ET AL) 21 Avril 1987 voir colonne 4, ligne 54 - colonne 6, ligne 54 ---	1-22
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 186, 1985, pages 261-271, XP002016661 BONARDI ET AL: "Synthèse et copolymérisation avec l'acrylamide de macromères d'acrylate de dodécyle" voir le document en entier -----	1,2,4,6, 8,10,12, 16-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dern. : Internationale No

PCT/FR 97/00185

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4279795 A	21-07-81	JP 49090743 A JP 1176013 C JP 49107392 A JP 58006726 B CA 1081891 A DE 2364675 A FR 2212386 A GB 1419669 A	29-08-74 14-11-83 11-10-74 05-02-83 15-07-80 04-07-74 26-07-74 31-12-75
EP 0251751 A	07-01-88	JP 2543503 B JP 63010611 A DE 3782865 A US 4916191 A US 4988771 A	16-10-96 18-01-88 14-01-93 10-04-90 29-01-91
US 5231131 A	27-07-93	WO 9421701 A BR 9307765 A DE 69305184 D DE 69305184 T EP 0690883 A	29-09-94 24-10-95 07-11-96 06-03-97 10-01-96
GB 1496931 A	05-01-78	US 3928255 A AT 342295 B AU 7723875 A BE 824306 A BR 7500180 A CA 1083290 A DE 2500494 A FR 2273018 A JP 1289674 C JP 50116586 A JP 60015647 B JP 1348646 C JP 60186516 A JP 61016762 B NL 7500340 A,B, SE 428212 B SE 7500142 A SE 449997 B SE 8300048 A	23-12-75 28-03-78 15-07-76 10-07-75 04-11-75 05-08-80 17-07-75 26-12-75 14-11-85 11-09-75 20-04-85 28-11-86 24-09-85 02-05-86 15-07-75 13-06-83 14-07-75 01-06-87 05-01-83

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. : Internationale No

PCT/FR 97/00185

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1496931 A		US 4085168 A	18-04-78
US 4659781 A	21-04-87	JP 59213701 A JP 59213715 A JP 6013666 B JP 59217769 A GB 2142637 A,B	03-12-84 03-12-84 23-02-94 07-12-84 23-01-85

TABLEAU 2
Caractéristiques des solutions de macromonomères utilisées lors de la synthèse des copolymères greffés.

Macromonomère	A	B	C	E	F	P(LMA-s-EHMA)	HEMA-5	HEMA-10	AK-S
Nature du macromonomère	PLMA	PLMA	PLMA	PLMA	PLMA	POE	POE	POE	PDMs
Téтомère correspondant	A	B	C	E	F				
Paramètre de solubilité S (en $J^{1/2}/cm^{3/2}$)	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9 et 18,0	22,9	22,9	22,9	10,2 - 15,8
Masse moléculaire	3100	1000	2500	2700	1900	310	530	530	5000
Indice de polydispersité (Ip)	1.99	2,05	1,40	1,45	1,24				
Solvant du macromonomère	THF	Toluène	THF	Toluène	Toluène				Toluène/MEK
Extrait sec (en % massique)	10,9	14,6	36,4	36,6	22,0	100 %	100 %	100 %	40 %

TABLEAU 3
Exemples de copolymères greffés synthétisés par voie radicalaire à partir de macromonomères.

	Exemple	2	3	4	5	6
Séquence d'ancre	Méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle Acrylamide 2-Vinylpyridine 1-Vinylimidazole	9,5 5,5	5,5 11,5 4,6	13,1	16,7	
Séquence hydrophobe	Solution de macromonomère B Solution de macromonomère C Solution de macromonomère E	100	100	100	100	100
Séquence hydrophile	Macromonomère HEMA-5 Macromonomère HEMA-10	22,5	20,5	22,0	30,5	25,0
Amorceur	Azobisisobutyronitrile	0,3	0,5	0,5	0,3	0,6
Solvant de polymérisation	Tétrahydrofurane	310	20	220	240	550
Conditions de polymérisation	Température de polymérisation Tp (en °C) Durée de polymérisation (en h)	65 8	65 8	65 8	65 8	65 8
Caractéristiques du copolymère	Masse moléculaire (Mn) Indice de polydispersité (Ip)	5200 1,81	8600 1,93	7200 1,84	6800 1,89	4200 1,53

TABLEAU 3 (suite)

	Exemple	7	8	9	10	11	12	13	14
Séquence d'ancre	Méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle Acrylamide 2-Vinylpyridine 1-Vinylimidazole	26,0 8,3	8,3 8,3	8,3 8,3	18,5 4,6	25,0 16,7	33,3 22,2	23,1	
Séquence hydrophobe	Solution de macromonomère E Solution de macromonomère F Macromonomère AK-5	100	100	100	100	100	100	100	100
Séquence hydrophile	Macromonomère HEMA-5 Macromonomère HEMA-10	36,5 0,9	25,0 0,8	25,0 0,9	27,8 0,7	125,0 0,8	66,7 2,0	46,1 1,8	1,1
Amorceur	Azobisisobutyronitrile								
Solvant de polymérisation	Toluène Tétrahydrofurane								
Conditions de polymérisation	Température de polymérisation Tp (en °C) Durée de polymérisation (en h)	65 8	65 8	65 8	65 8	70 10	70 8	65 8	850
Caractéristiques du copolymère	Masse moléculaire (Mn) Indice de polydispersité (Ip)	4500 1,59	5200 1,67	2400 1,40	4100 1,56	4500 1,58	6000 1,79	5700 1,70	4200 1,53

TABLEAU 4

Exemples de copolymères greffés synthétisés par voie radiculaire puis greffage de téloïères.

Etapes	Monomères d'adsorption	Exemple	18	19	20	21
	N,N-Diméthylacrylamide					14,4
	Méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle					14,4
	2-Vinylpyridine		10,0	20,0		
Synthèse du copolymère monogreffé intermédiaire	Méthacrylate de Glycidyle				7,2	7,2
	Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle		15,0	30,0		
	Comonomère	Méthacrylate de lauryle	30,0	60,0		
	Séquence hydrophile	Macromonomère HEMA-10	45,0	90,0	14,4	14,4
Amorceur	Azobisisobutyronitrile		0,9	1,7	0,3	0,4
	Tétrahydrofurane		890	1770	320	320
Conditions de polymérisation	Température de polymérisation Tp (en °C)		65	65	65	65
	Durée de polymérisation (en h)		8	8	8	8
Caractéristiques du monogreffé	Masse moléculaire intermédiaire (Mn)		2300	2300	11500	21300
	Indice de polydispersité intermédiaire (Ip)		1,27	1,27	1,77	1,74

TABLEAU 4 (suite)

Etapes	Séquence hydrophobe	Exemple	18	19	20	21
		Solution de télonère C Solution de télonère E	100	100	100	100
Greffage du télonère	Catalyseurs de la réaction de couplage	Triéthylamine Dicyclohexylcarbodiimide 4-Diméthylaminopyridine	12,0	30,0	30,0	6,0
	Solvant ajouté	Toluène	1,5	2,0		
Conditions de greffage	Température de greffage Tgr (en °C) Durée de la réaction de greffage (en h)	260	30	30	65	80
Caractéristiques du copolymère	Masse moléculaire (Mn) Indice de polydispersité final (Ip)	5200 1,95	6300 2,12	4700 2,15	4100 2,48	

TABLEAUX

Composition des concentrés pigmentaires formulés à partir des copolymères greffés.

	22	23	24	25	26	exemple comparatif
Exemple	Oxyde jaune Pigment jaune C.I.42	Bleu de phthalo-cyanine Pigment bleu C.I. 15	Oxyde jaune Pigment jaune C.I.42			
Extrait sec de la solution de dispersant (en % massique)	22,2	22,2	16,1	16,1	18,8	18,8
Eau	77,3	18,6	40,2	5,4	61,1	8,8
Pigment	181,7	62,1	131,4	45,1	154,0	52,6
Solution de dispersant	100	100	100	100	100	100
Anti-mousse	1,2	1,3	0,9	0,9	1,0	1,1
Agent rhéologique						20,3